

高難度分子変換を可能にする多元素合金触媒

応用化学専攻 物質機能化学コース
教授 古川 森也

1. はじめに

この度、2023年5月1日付で工学研究科応用化学専攻物質機能科学コース教授を拝命し、新設された固体物理化学領域を担当することになった。学生時代から一貫して不均一系固体触媒の研究に従事しており、ここ数年は合金材料の触媒利用を展開している。特に最近では、合金を多元素化することで触媒を多機能化し、従来材料では困難であった難度の高い分子変換を高効率に行えるようになってきているおり¹⁾、本稿ではその一端について紹介したい。

2. 触媒材料としての多元素合金

金属(0価)状態で触媒として機能する元素は8~11族の後周期遷移金属(Fe~Au)であることが多い。一方、どの元素が対象となる分子変換(化学反応)に適切かは、反応によって異なるが、必ずしも単一の金属元素だけで優れた触媒性能が発現するわけではない。場合によっては第二、第三の成分を添加し主金属の性質を調整することが必要となる。混合物の場合と違って合金では、複数の金属が原子レベルで隣接するため、調整された反応場が効率よく形成される。特に、複数の分子が関与する複雑な反応では、それぞれの分子の活性化に適した元素や、それらの性質を調整するため元素が必要となるため、三元系以上の多元素系への展開が必要となる(図1)¹⁾。以下に、具体例を示しながら多元素化による触媒開発の方法論について示す。

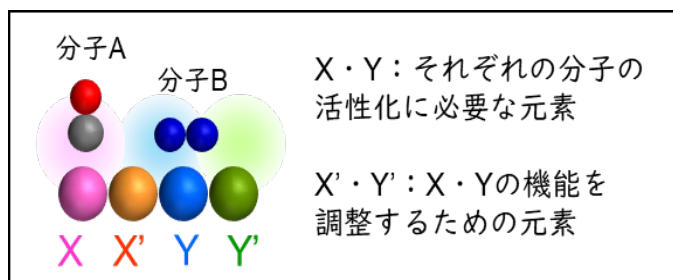


図1 触媒材料としての多元素合金の設計理念

3. 低級アルカンとCO₂の同時活性化

CO₂を酸化剤としたプロパンの酸化脱水素(CO₂-ODP: C₃H₈+CO₂→C₃H₆+CO+H₂O)は、基幹化学品であるプロピレンの製造とCO₂の有効利用、既存工業プロセスのカーボンニュートラル化を同時に達成可能な有望な反応である。本反応は基礎研究としては古くから研究されてきたが、プロパンとCO₂を同時にかつ高効率に活性化し、なおかつ高いプロピレン選択性と長期安定性を維持できることが困難なため、これまで有効な触媒が開発されていなかった。本反応に対し我々は、プロパンのC-H結合活性化に有効なPt、生成物であるプロピレンの分解抑制に有効な

In (Pt の性能を調整)、CO₂の活性化に有効な Co を構成元素とした多元素合金触媒 PtInCo/CeO₂ を設計・開発した (図2)²⁾。ここでCeO₂はPtInCo ナノ粒子を安定に固定化するための担体および、格子酸素を放出することで副反応により生成した炭素質を燃焼させ、触媒の劣化を抑制する役割を果たしている。本触媒は550°CにおけるCO₂-ODPに対し、極めて高い触媒活性、C₃H₆ 選択率、安定性、CO₂利用効率を示すことを見出し、いずれの評価値においても世界最高性能を達成する驚異的な触媒性能を示した。²⁾

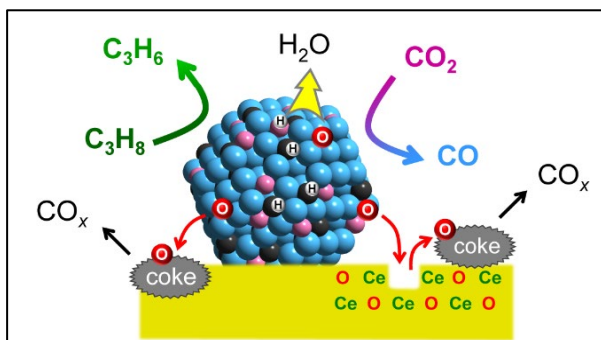


図2 PtInCo/CeO₂触媒上でのCO₂-ODP反応のメカニズム

4. さらなる多元素化による高性能化

上述のPtInCo/CeO₂触媒は、550°Cの温度条件では有効に機能するが、より高収率が期待出来る600°Cでは、高温による粒子のシンタリング(肥大化)により表面積が低下し、触媒としての性能が低下する問題があった。そこで我々は、これをさらに六元系に多元素化したPtCoNiSnInGa/CeO₂触媒を設計・開発した³⁾。ここでは元素数が増大することに起因するエントロピー効果により、合金の生成自由エネルギーが大きく負になり、ナノ粒子の熱力学的安定性が向上するため高温下における安定性が向上すると期待される。実際この六元系合金触媒は、600°Cの条件下でもシンタリングが抑制され高耐久な触媒として機能することが判明した³⁾。

5. おわりに

筆者は学生時代を京都大学、助教時代を東京工業大学、准教授時代を北海道大学で過ごし、大阪大学には初めて所属することになる。一方で生まれも育ちも大阪であり、今回の着任でようやく故郷に戻り、地元の大学で研究室を主宰することに喜びと使命感を感じている。今後は触媒化学・無機材料化学の分野で世界をリードし続け、また教育面でも数多の後進を各界に輩出することで、本学並びに我が国の国際競争力強化に貢献していきたいと考えている。

6. 参考文献

- 1) Y. Nakaya, S. Furukawa, *Chem. Rev.*, **2023**, *123*, 5859.
- 2) F. Xing, Y. Nakaya, S. Yasumura, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nat. Catal.*, **2022**, *5*, 55.
- 3) F. Xing, J. Ma, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 5065.

(京都大学 工学部 工業化学科 2007年卒
京都大学 工学研究科 分子工学専攻 2009年修士 2012年博士)